



日本国特許  
JAPAN PATENT OFFICE

ISHIHARA, T.  
Appl. No. 10/084,377  
Filed: 2/28/02  
庁Docket No. 2185-06228  
Bach, Gowan, & Jasch  
Spring, WI  
1705-205-6000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 3月 2日

出願番号

Application Number:

特願2001-057609

[ST.10/C]:

[JP2001-057609]

出願人

Applicant(s):

シントーファイン株式会社

RECEIVED  
APR 23 2002  
TC 1700

2002年 2月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3009824

【書類名】 特許願

【整理番号】 S-3047

【提出日】 平成13年 3月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D 5/00  
D21H 19/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市東淀川区小松2丁目15番52号シントーファイン株式会社内

【氏名】 石原 隆正

【特許出願人】

【識別番号】 397070417

【氏名又は名称】 シントーファイン株式会社

【代表者】 小林 敏行

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 良好な造膜性を持つエマルジョン樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 0.15 ミクロン以上の粒子径を持つ合成樹脂エマルジョンと、ガラス転移点が前記合成樹脂エマルジョンより 20℃以上低い 0.1 ミクロン未満の粒子径を持つ合成樹脂エマルジョンを、混合または部分的に反応させてなることを特徴とするエマルジョン樹脂組成物。

【請求項 2】 0.15 ミクロン以上の粒子径を持つ合成樹脂エマルジョンの粒子径と、ガラス転移点が前記合成樹脂エマルジョンより 20℃以上低い 0.1 ミクロン未満の粒子径を持つ合成樹脂エマルジョンの粒子径の比率が 2 以上であることを、特徴とする請求項 1 のエマルジョン樹脂組成物。

【請求項 3】 0.15 ミクロン以上の粒子径を持つ合成樹脂エマルジョンと、ガラス転移点が前記合成樹脂エマルジョンより 20℃以上低い 0.1 ミクロン未満の粒子径を持つ合成樹脂エマルジョンを混合、または部分的に反応させた時、0.1 ミクロン未満の粒子径を持つ低いガラス転移温度を持つ合成樹脂エマルジョンの微粒子径分布を減少、または消失することを特徴とする請求項 1 および請求項 2 に記載のエマルジョン樹脂組成物。

【請求項 4】 0.15 ミクロン以上の粒子径を持つ合成樹脂エマルジョンとガラス転移点が前記合成樹脂エマルジョンより 20℃以上低い 0.1 ミクロン未満の粒子径を持つ合成樹脂エマルジョンを、それぞれの固形分重量比で 50 : 50 ~ 95 : 5 の割合に混合または部分的に反応させることを特徴とする請求項 1、請求項 2 および請求項 3 のエマルジョン樹脂組成物。

【請求項 5】 0.15 ミクロン以上の粒子径を持つ合成樹脂エマルジョンの製造工程途中にガラス転移点が前記合成樹脂エマルジョンより 20℃以上低い 0.1 ミクロン未満の粒子径を持つ合成樹脂エマルジョンを混合することを特徴とする請求項 1 のエマルジョン樹脂組成物の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1、請求項 2、請求項 3、および請求項 4 に記載の合成樹脂エマルジョン樹脂組成物を含む防湿コーティング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 各種合成樹脂エマルションの造膜機構はよく検討されており、ガラス転移温度以上の温度条件に長期間放置することによって、エマルション粒子の変形、融着が発生し成膜することは公知である。しかしこれらのエマルション粒子の変形、融着による成膜は数日間を必要とし、短時間のガラス転移温度以上の温度条件では、部分的に成膜しているに過ぎない。このため本来の合成樹脂エマルションフィルムの特性を発揮できないことが多く合成樹脂エマルションの用途を制限しているのが実情である。

【0003】

上記に記載した造膜に関する問題を解決するために、エマルション粒子および粒子の媒体である水に各種の揮発性溶剤を含有させることによって一時的にエマルション粒子のガラス転移温度を下げてエマルション粒子の変形、融着を促進する方法、一般的には造膜助剤の使用と呼ばれる方法が行われている。しかしこれらの方法は合成樹脂エマルションを用いる各種加工時に有機性揮発物を発生させることになり、近年の環境問題より好ましいものではない。

【0004】

また造膜性を改良するためにエマルション粒子を小さくして造膜時の毛細管圧力を利用して造膜性を向上させる方法も行われるが、微細な粒子にするために大量の乳化剤を使用する必要がある、合成樹脂エマルションフィルムの耐水性などを低下させる欠点が生じる。また低いガラス転移温度を持つエマルションと高いガラス転移温度を持つエマルションを混合して造膜性を向上させることも検討されているが、造膜温度の急激な変化が発生する、低いガラス転移温度を持つエマルションの混合比率を大きくしなければならないなど、實際上低温または短時間の乾燥で造膜し、高いガラス転移温度を持つ合成樹脂エマルションフィルムを生成させることは困難であった。また低いガラス転移温度を持つエマルションを大量

に混合する場合は、生成したエマルションフィルムが粘着性を持ちいわゆるブロッキングの問題が生じることが、多く単純な混合では、造膜性とブロッキング性を両立させることは困難であった。

【0005】

特に短時間の強制乾燥条件で良好な造膜性を持ちブロッキング性の良好なエマルション樹脂組成物は紙状材料にエマルション樹脂組成物を塗工して各種の機能特に防湿性を付与するのに有効であるが適当な組成物がなく、造膜性が良好な組成物にブロッキングを防ぐために無機顔料類、ワックスを大量に添加しているのが実情である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 エマルション粒子の変形、融着を促進する揮発性の有機溶剤（以下 造膜助剤と言う）を使用することなく、低い温度又は短時間の乾燥で實際上造膜するエマルションフィルムを生成するエマルション樹脂組成物を製造することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、各種合成樹脂エマルションの混合による粒子の凝集、吸着について種々検討した結果、特定の粒子径範囲と粒子径比を持つ、異なるガラス転移温度を持つ2種類以上のエマルション樹脂を混合または部分的に反応させ、エマルション粒子同志の吸着を起こさせることによって良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物となることを見出し本発明に到達した。

【0008】

すなわち、本発明は良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物を製造するにあたり、所望のガラス転移温度を持つエマルションより20℃以上低いガラス転移温度を持ちかつ0.1ミクロン未満の粒子径を持つ安定な合成樹脂エマルションを製造する。通常これらの合成樹脂エマルションの粒子径は0.1ミクロン未満であり、好ましくは0.03ミクロン～0.09ミクロン程度に調整する。（以下 造膜性改良微粒子エマルションという。）一方所望のガラス転移温度を持つ合成樹脂エマルションを0.15ミクロン以上でかつ好ましくは先に述べた造膜

性改良エマルションが持つ粒子径の2倍以上の径になる様に乳化剤量を調整して乳化重合を行い製造する。所望のガラス転移温度を持つエマルション（以下 所望の大粒子エマルションという。）製造時に使用する乳化剤量は通常の乳化重合の場合より使用量を少なくし、乳化重合の中途段階または乳化重合が終了した時期に造膜性改良微粒子エマルションを混合しまたは部分的に反応させ、造膜性改良微粒子エマルションが示す0.1ミクロン未満の微粒子径分布を減少または消失させることによって本発明の良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物が得られる。

## 【0009】

所望の大粒子エマルションの粒子径は重要であり、0.15ミクロン以上である必要がある。所望の大粒子エマルションの粒子径を0.15ミクロン未満に調整するように重合処方、重合条件を選択するとエマルションは安定なエマルションとなり造膜性改良微粒子エマルションが吸着せず、もはや造膜性の良好な合成樹脂エマルションにはならない。造膜性改良微粒子エマルションの粒子径も重要であり、0.1ミクロン未満であるべきである。造膜性改良微粒子エマルションを粒子径0.1ミクロン以上に調整するように重合処方、重合条件を選択すると造膜性改良微粒子エマルションと所望の大粒子エマルションを混合または部分反応させても造膜性改良微粒子エマルションは所望の大粒子エマルション吸着せず、単独で安定な2種類のエマルションの混合物となりもはや造膜性に優れたエマルション組成物にはならない。

## 【0010】

所望の大粒子エマルションの粒子径と造膜性改良微粒子エマルションの粒子径の比率も重要である。すなわち上記の粒子径比が2未満では所望の大粒子エマルションと造膜性改良微粒子エマルションが単独に存在する比率が高く、もはや良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物が示す特徴を示さない。所望の大粒子エマルションと造膜性改良微粒子エマルションの混合比も重要であり、重量固形分比で50:50～95:5に混合または部分的に反応させることが好ましい。固形分重量比で造膜性改良微粒子エマルション量が固形重量分比で50を超えると、造膜性改良微粒子エマルションが吸着した造膜性の改良されたエマルションと

造膜性改良微粒子エマルションとの混合物となりブロッキング性が低下する。一方所望の大粒子エマルション量が固形分比で 95 を超えると所望の大粒子エマルションが残存し造膜性が低下すると共に不安定なエマルション組成物が生成しやすくなる。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明による良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物は、一般の合成樹脂エマルションと同様水分分散体であることおよび高いガラス転移温度を持ちかつ良好な造膜性を併せて所持するため、ブロッキング性と造膜性が両立しないと言う一般の合成樹脂エマルションの欠点が解消されるために有効である。

#### 【0012】

本発明の合成樹脂エマルションとは、いわゆるラジカル重合性を持つ単量体類を 1 種類または 2 種以上を水中で乳化重合を行って生成する樹脂の総称でありスチレンブタジエン樹脂エマルション（ラテックスとも呼ばれる。）、アクリル系樹脂エマルション、酢ビ系樹脂エマルションなどがある。ラジカル重合性を持つ単量体とは分子内にビニル性重合基を持つ化合物であり多くの工業的な生産が実施されている。

#### 【0013】

本発明に用いる合成樹脂エマルションは一般的に乳化重合法と総称される公知の方法で製造される。乳化重合には多くの成書があり例示すると“エマルションラテックスハンドブック” 大成社 などがある。具体的には、上記のラジカル重合性基を持つ単量体類を水媒体中で界面活性剤の存在下にの重合触媒すなわち水溶性ラジカルを発生させる機能を持つ重合開始剤で単量体を重合させて製造するのが一般的である。

#### 【0014】

良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物は、0.15 ミクロン以上の粒子径を持つ合成樹脂エマルションと造膜性改良微粒子エマルションとを混合または部分的に反応させることによって実質的に 0.15 ミクロン以上の粒子径を持つ合成樹脂エマルションの周囲に造膜性改良微粒子エマルションを吸着させることによ

って生成するエマルション樹脂組成物である。

【0015】

本発明の良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物に使用する造膜性改良微粒子エマルションは、微粒子径すなわち0.1ミクロン未満の粒子径を持つエマルションであり、これらのエマルションはラジカル重合性を持つ単量体類の1種類または2種以上を単量体に対して0.5%～5%の乳化剤類の存在下に水溶性重合開始剤を用いて水中で乳化重合を行って製造するのが一般的である。また乳化剤の種類としてはアニオン系界面活性剤と総称されるイオン性を持つ乳化剤が好適に使用できる。また単量体類の1種類または2種類以上に単量体の一部にイオン性を持つ化学構造を持った単量体類を使用しても良い。また本発明に用いる造膜性改良エマルションは、市販されている各種のエマルション製品の中から単独で使用する場合において各種の乳化安定性すなわちエマルションの化学安定性、機械安定性、保存安定性などの性能が良好な0.1ミクロン未満の合成樹脂エマルションを選択しても使用できる。

【0016】

造膜性改良微粒子エマルションの粒子径は、所望のエマルションの粒子径によって変わるが、所望の大粒子エマルションの粒子径の2分の1未満であることが必要である。その値が2分の1以上である場合は、はっきりとした本発明の良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物の特性が現れず単純な2種類のエマルションの混合物としての特性を示す。

【0017】

本発明の良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物の主体となる所望の大粒子エマルションは、大粒径すなわち0.15ミクロン以上の粒子径を持つエマルションである。

【0018】

大粒子径すなわち0.15ミクロン以上の粒子径のエマルションは通常乳化重合における乳化剤すなわち界面活性剤の使用量を少なくして乳化重合を行うことで得られ、必要な乳化剤量は、製品安定性、化学安定性、機械安定性を満足した工業的に使用できる製品を製造するのに必要な乳化剤量の半量程度である。しかし



大粒子径のエマルションの製造に必要な乳化剤量は、各種の重合条件すなわち重合温度、重合濃度、単量体類の組成、製品濃度などによって大きく変わり乳化剤量で本発明を制限できない。

## 【 0 0 1 9 】

乳化剤量を少なくして大粒子径のエマルションを製造すると一般的に製品安定性、化学安定性、機械安定性が不良となり一般的には各種の工業的な処理工程に耐えられず満足な合成樹脂エマルションとはならない。しかし本発明のように 0.1 ミクロン未満の粒子径を持つ微粒子エマルションすなわち造膜性改良微粒子エマルションと固形分重量比で 50 : 50 ~ 95 : 5 の割合で混合することにより、所望の大粒子エマルションは、大粒子径の形状を保ちつつ、各種の工業的な処理工程に耐えられる製品安定性、化学安定性、機械安定性等が改良された合成樹脂エマルションに変換されると共に良好な造膜性を持つエマルション樹脂の特性を示すことは驚くべきことである。

## 【 0 0 2 0 】

0.15 ミクロン以上の粒子径を持つエマルションと造膜性改良微粒子エマルションを混合または部分的に反応させて良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物を製造する具体的な方法は、0.15 ミクロン以上の粒子径を持つエマルションと造膜性改良微粒子エマルションを単純に混合することで達成できる。しかし良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物を製造するためには、0.1 ミクロン未満の粒子径を持つエマルションを製造しておき、0.15 ミクロン以上の粒子径を持つエマルションを意図的に製造し、0.15 ミクロン以上の粒子径を持つエマルションの原料である単量体類の大半が乳化重合によって消費され、高分子物に変換された時期にあらかじめ製造しておいた造膜性改良微粒子エマルションを混合する方法が最適に使用できる。また原料である単量体類が残存している時に造膜性改良微粒子エマルションを加えて更に乳化重合を継続することも可能である。このときは0.15 ミクロン以上の粒子径を持つエマルションと造膜性改良微粒子エマルションが単純な物理的な吸着構造以外にもグラフト重合などの異種の粒子間に化学結合が生成することも考えられる。

## 【 0 0 2 1 】

(0) 15ミクロン以上の粒子径を持つエマルションと造膜性改良微粒子エマルションを混合または部分的に反応させて良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物を製造する方法において両者の混合割合も重要である。本発明の良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物は0.15ミクロン以上の粒子径を持つエマルションと造膜性改良微粒子エマルションの固形分比で50:50~95:5に混合または部分的に反応させることによって良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物となる。0.15ミクロン以上の粒子径を持つエマルションと造膜性改良微粒子エマルションの固形分重量比で50:50より造膜性改良微粒子エマルションが多くなると、良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物と造膜性改良微粒子エマルションの混合物となり、造膜性改良微粒子エマルションの特性が現れる。また0.15ミクロン以上の粒子径を持つエマルション（所望の大粒子エマルション）と0.1ミクロン未満の粒子径をもつ造膜性改良微粒子エマルションの固形分重量比で95:5より造膜性改良エマルションが少なくなると良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物は生成されず、単純な0.15ミクロン以上の粒子径を持つエマルションの特徴のみ現れる。良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物を製造するための0.15ミクロン以上の粒子径を持つエマルションと造膜性改良微粒子エマルションは固形分重量比で50:50~95:5が好ましく、より好ましくは70:30~90:10の範囲である。

#### 【0022】

工業的には良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物が生成したかを判定するには、希薄なエマルションを凍結乾燥し電子顕微鏡で観察する方法があるが、本発明では簡易的に混合前の原料である大粒子径のエマルションと微粒子径のエマルションの粒子径分布を測定し、混合または部分的に反応させたエマルションの粒子径分布を測定して造膜性改良微粒子エマルションに帰属する0.1ミクロン未満の微粒子径部分の消失または減少を確認することによって容易に判断できる。

#### 【0023】

【実施例】 本発明を実施例及び比較例に基づき具体的に説明する。なお例中の部及び%はそれぞれ重量部、重量%を示す。

## 【 0 0 2 4 】

製造例 A-1 (0.1 ミクロン未満の粒子径を持つ造膜性改良微粒子スチレンアクリルエマルションの製造例)

予め、容器にスチレン 26.5 部、2-エチルヘキシルアクリレート 62 部、メタクリル酸 11.5 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 2 部および脱イオン水 54.9 部をとり、攪拌して乳化した。攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素導入管および滴下設備を備えた反応装置に脱イオン水 33.6 部とドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0.5 部を仕込み、内温を 75℃ まで昇温した。予め脱イオン水で 10% に溶解した過硫酸アンモニウム水溶液 20 部を仕込み、10 分間保温し、予め前記容器で調整した乳化物を 4 時間かけて滴下した。この間反応設備の内温を 73~78℃ に調整して乳化重合を行った。滴下終了後、同温度を 80℃ に昇温して 2 時間熟成した後室温に冷却し、25% アンモニア水 2.5 部を添加した。固形分 49.1%、pH 7.6、粘度 1500 cP、Tg-26℃ 粒子径 0.09 ミクロンのエマルションを得た。このエマルションの機械的安定性は良好であった。

## 【 0 0 2 5 】

比較製造例 A-2 (0.2 ミクロンの粒子径を持つスチレンアクリルエマルションの製造例)

予め、容器にスチレン 26.5 部、2-エチルヘキシルアクリレート 62 部、メタクリル酸 11.5 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 1.5 部および脱イオン水 54.9 部をとり、攪拌して乳化した。攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素導入管および滴下設備を備えた反応装置に脱イオン水 33.6 部とドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0.5 部を仕込み、内温を 75℃ まで昇温した。予め脱イオン水で 10% に溶解した過硫酸アンモニウム水溶液 20 部を仕込み、10 分間保温し、予め前記容器で調整した乳化物を 4 時間かけて滴下した。この間反応設備の内温を 73~78℃ に調整して乳化重合を行った。滴下終了後、同温度を 80℃ に昇温して 2 時間熟成した後室温に冷却し、25% アンモニア水 2.5 部を添加した。固形分 49.2%、pH 7.6、粘度 120 cP、Tg-26℃ 粒子径 0.2 ミクロンのエマルションを得た。このエマルションの機械的安定

性は良好であった。

【0026】

製造例B-1（0.15ミクロン以上の粒子径を持つスチレンアクリルエマルシ  
ョンの製造例）

予め、容器にスチレン62部、2-エチルヘキシルアクリレート34.5部、メ  
タクリル酸3.5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.5部および脱イオ  
ン水60部をとり、攪拌して乳化した。攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素導入  
管および滴下設備を備えた反応装置に脱イオン水40部を仕込み、内温75℃ま  
で昇温した。予め脱イオン水で10%に溶解した過硫酸アンモニウム水溶液20  
部を仕込み、10分間保温し、予め前記容器で調整した乳化物を4時間かけて滴  
下した。この間反応設備の内温を73～78℃に調整して乳化重合を行った。滴  
下終了後、同温度を80℃に昇温して2時間熟成した後室温に冷却し、25%ア  
ンモニア水1.5部を添加した。固形分45.6%、pH8.3、粘度130c  
p、T<sub>g</sub>17℃ 粒子径 0.25ミクロンのエマルションを得た。このエマル  
ションを15%に希釈して1週間放置するとエマルションに明らかな濃度勾配を  
生じる不安定なエマルションであった。またこのエマルションの機械的安定性試  
験を行ったところ、0.08%程度の凝集物が発生した。

【0027】

製造例B-2（0.15ミクロン以上の粒子径を持つスチレンアクリルエマルシ  
ョンの製造例）

予め、容器にスチレン70部、2-エチルヘキシルアクリレート26.5部、メ  
タクリル酸3.5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.5部および脱イオ  
ン水60部をとり、攪拌して乳化した。攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素導入  
管および滴下設備を備えた反応装置に脱イオン水40部を仕込み、内温75℃ま  
で昇温した。予め脱イオン水で10%に溶解した過硫酸アンモニウム水溶液20  
部を仕込み、10分間保温し、予め前記容器で調整した乳化物を4時間かけて滴  
下した。この間反応設備の内温を73～78℃に調整して乳化重合を行った。滴  
下終了後、同温度を80℃に昇温して2時間熟成した後室温に冷却し、25%ア  
ンモニア水1.5部を添加した。固形分45.6%、pH8.6、粘度110c

p、Tg 33.5℃ 粒子径 0.30ミクロンのエマルションを得た。このエマルションを15%に希釈して1週間放置するとエマルションに明らかな濃度勾配を生じる不安定なエマルションであった。またこのエマルションの機械的安定性試験を行ったところ、0.1%程度の凝集物が発生した。

【0028】

比較製造例C-1 (0.11ミクロンの粒子径を持つスチレンアクリルエマルションの製造例)

予め、容器にスチレン62部、2-エチルヘキシルアクリレート34.5部、メタクリル酸3.5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ1.5部および脱イオン水60部をとり、攪拌して乳化した。攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素導入管および滴下設備を備えた反応装置に脱イオン水40部を仕込み、内温75℃まで昇温した。予め脱イオン水で10%に溶解した過硫酸アンモニウム水溶液20部を仕込み、10分間保温し、予め前記容器で調整した乳化物を4時間かけて滴下した。この間反応設備の内温を73~78℃に調整して乳化重合を行った。滴下終了後、同温度を80℃に昇温して2時間熟成した後室温に冷却し、25%アンモニア水1.5部を添加した。固形分45.7%、pH8.4、粘度170cp、Tg17℃ 粒子径 0.11ミクロンのエマルションを得た。このエマルションを15%に希釈して1週間放置してもエマルションに明らかな濃度勾配を生じることはなかった。またこのエマルションの機械的安定性試験を行ったところ、0.05%程度の凝集物が発生した。

【0029】

比較製造例C-2 (0.12ミクロンの粒子径を持つスチレンアクリルエマルションの製造例)

予め、容器にスチレン70部、2-エチルヘキシルアクリレート26.5部、メタクリル酸3.5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ1.5部および脱イオン水60部をとり、攪拌して乳化した。攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素導入管および滴下設備を備えた反応装置に脱イオン水40部を仕込み、内温75℃まで昇温した。予め脱イオン水で10%に溶解した過硫酸アンモニウム水溶液20部を仕込み、10分間保温し、予め前記容器で調整した乳化物を4時間かけて滴

下した。この間反応設備の内温を73～78℃に調整して乳化重合を行った。滴下終了後、同温度を80℃に昇温して2時間熟成した後室温に冷却し、25%アンモニア水1.5部を添加した。固形分45.8%、pH8.5、粘度150cP、Tg33.5℃ 粒子径 0.12ミクロンのエマルションを得た。このエマルションを15%に希釈して1週間放置してもエマルションに明らかな濃度勾配を生じることはなかった。またこのエマルションの機械的安定性試験をお行ったところ、0.05%程度の凝集物が発生した。

#### 【0030】

【実施例1】 攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた混合装置に製造例B-1で製造したエマルション70部を投入し内温を40℃に保ち、緩やかに攪拌しながら安定な微粒子径を持つSBR系スチレンブタジエン共重合エマルションである市販の日本合成ゴム株式会社製 JSR 0569（粒子径 0.09ミクロン Tg -4℃、固形分48%）30部を15分間かけて等速で加えた。攪拌をさらに30分継続して本発明の良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物を得た。このエマルションの粒子径分布を測定するとスチレンブタジエン共重合エマルションが示す0.09ミクロン付近の粒子径を持つ成分は消失し、0.26ミクロン付近にピークを持つ粒子径分布を示した。これらのエマルションを15%に希釈して1週間放置して濃度勾配の発生を観察し、濃度勾配の発生状況を沈降安定性として評価した。またこのエマルションの機械的安定性試験を行なった。エマルション樹脂組成物を市販のPPC紙（75g/m<sup>2</sup>）に乾燥後15g/m<sup>2</sup>になるようにバーコーターで塗布し、130℃1分間乾燥機中で乾燥した塗工紙の造膜性を水蒸気透過性およびピンホールの発生程度で評価した。評価および試験結果を表1に示す。

#### 【0031】

【実施例2】 攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた混合装置に製造例B-1で製造したエマルション90部を投入し内温を40℃に保ち、緩やかに攪拌しながら安定な微粒子径を持つSBR系スチレンブタジエン共重合エマルションである市販の大日本インキ社製 ラックスター DS-602（粒子径 0.09ミクロン Tg -24℃、固形分48%）10部を15分間かけて等速

で加えた。攪拌をさらに30分継続して本発明の良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物を得た。このエマルションの粒子径分布を測定するとスチレンブタジエン共重合エマルションが示す0.09ミクロン付近の粒子径を持つ成分は消失し、0.26ミクロン付近にピークを持つ粒子径分布を示した。これらのエマルションを15%に希釈して1週間放置して濃度勾配の発生を観察し、濃度勾配の発生状況を沈降安定性として評価した。またこのエマルションの機械的安定性試験を行った。実施例1と同様に評価し、評価および試験結果を表1に示す。

【0032】

【実施例3】 攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた混合装置に製造例B-1で製造したエマルション80部を投入し内温を40℃に保ち、緩やかに攪拌しながら安定な微粒子径を持つ製造例A-1で製造した造膜性改良微粒子エマルション20部を15分間かけて等速で加えた。攪拌をさらに30分継続して本発明の良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物を得た。このエマルションの粒子径分布を測定すると造膜性改良微粒子エマルションが示す0.09ミクロン付近の粒子径を持つ成分は消失し、0.26ミクロン付近にピークを持つ粒子径分布を示した。これらのエマルションを15%に希釈して1週間放置して濃度勾配の発生を観察し、濃度勾配の発生状況を沈降安定性として評価した。またこのエマルションの機械的安定性試験を行なった。実施例1と同様に評価し、評価および試験結果を表1に示す。

【0033】

【比較例1～3】 実施例1～3と同様な設備および方法で、比較製造例C-1で製造したエマルションに表2に示す造膜性改良微粒子エマルションを混合して実施例1と同様の方法でエマルション混合物を製造した。評価および試験結果を表1に示す。

【0034】

【表 1】

原料	造膜性改良微粒子エマルジョン	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
		JIS 8569	ラテックス-05-602	製造例 A-1	JIS 8569	ラテックス-05-602	製造例 A-1
造膜性改良微粒子エマルジョン	重量 (部)	80	10	20	80	10	20
	粒子径 (1700)	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	1g (℃)	-4	-27	-26	-4	-27	-26
	所定の大粒子径 (767)	製造例 B-1	製造例 B-1	製造例 B-1	比較例製造例 C-1	比較例製造例 C-1	比較例製造例 C-1
	重量 (部)	70	90	60	70	90	60
	粒子径 (1700)	0.25	0.25	0.25	0.11	0.11	0.11
造膜性改良微粒子エマルジョン	1g (℃)	17	17	17	17	17	17
	混合後の粒子径分布形状	単一ピーク	単一ピーク	単一ピーク	2つのピーク	2つのピーク	2つのピーク
	微粒子 (767) の存在	無	無	無	あり	あり	あり
	粒子径 (1700)	0.26	0.26	0.26	0.11 (2つのピーク)	0.12	0.12
	分散性の沈降安定性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	濃縮性 (10% 濃縮)	6	2	9	全面漏れ	全面漏れ	全面漏れ
造膜性改良微粒子エマルジョン	水蒸気透過性 (直後)	100	50	70	500	550	550
	水蒸気透過性 (養生後)	70	40	50	250	260	250
	耐ブロッキング性	40℃	40℃	40℃	40℃	40℃	40℃
	耐ブロッキング性	40℃	40℃	40℃	40℃	40℃	40℃

実施例 1～3 は比較例 1～3 と比較して、2種類のエマルジョンの混合物でありながら単一ピークを持つ粒子径分布を示すと共に、造膜性の程度を示すピンホール数が極めて少なく、水蒸気透過性も非常に良いことから造膜性が非常に良いことが明らかである。

## 【0035】

【実施例 4～5】 実施例 1 と同様な方法で 0.15 ミクロン以上の粒子径を持つエマルジョンと造膜性改良微粒子エマルジョンを表 2 に示す割合で実施例 1 と同様な方法で混合し、混合前のエマルジョンの粒子径分布と混合後の本発明による合成樹脂エマルジョンの粒子径分布を比較した。粒子径分布における分布ピークおよび分布状況を測定し表の下段に記載した。明らかに微粒子径を持つエマルジョンが減少または消失し、単一粒径分布ピークを持つ良好な造膜性を有するエマルジョン樹脂組成物生成した。また、これらのエマルジョンを 15% に希釈して 1 週間放置して濃度勾配の発生を観察し、濃度勾配の発生状況を沈降安定性として評価した。またこれらのエマルジョンの機械的安定性試験を行なった。評価および試験結果を表 2 に示す。

## 【0036】

【実施例 6】 予め、ビーカーにスチレン 6 部、2-エチルヘキシルアクリレート 3 部、5 部、メタクリル酸 3 部、5 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0.5 部および脱イオン水 5 部、9 部をとり、攪拌して乳化する。攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素導入管および滴下設備を備えた反応装置に脱イオン水 3 部、6 部を仕込み、内温 60℃ まで昇温させ、予めビーカーに調整した乳化物 7 部、8 部と脱イオン水で 10% に溶解した過硫酸アンモニウム 2 部を仕込み、温度を



80℃まで昇温させ、30分その温度に保つ。予めビーカーに調整した乳化物の残量を4時間かけて滴下する。前記乳化物の滴下3時間目から安定な微粒子径を持つSBR系スチレンブタジエン共重合エマルションである市販の日本合成ゴム株式会社製JSR 0569（粒子径0.09ミクロン Tg -4℃、固形分48%）30部を反応容器内に1時間掛けて等速に滴下する。この間内温78～81℃で乳化重合を継続する。SBR系スチレンブタジエン共重合エマルションの滴下終了後、同温度で3時間熟成した。その後反応容器の内温を室温付近に冷却し、25%アンモニア水1.39部を添加する。固形分46.5%、pH8.3、粘度60cP、粒子径分布測定において、単一粒子径形分布を示し、その粒子径が0.26ミクロンであるエマルションを得た。このエマルションを15%に希釈して1週間放置しても沈降は生じなかった。この組成物の評価結果を表2に示す。

【 0 0 3 7 】

【比較例 4 ～ 5】 実施例 1 ～ 3 と同様な設備および方法で、比較製造例 C-2 で製造したエマルションに表 2 示す造膜性改良微粒子エマルションを混合して実施例 1 と同様な方法でエマルション混合物を製造した。評価および試験結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 8 】

【比較例 6】 実施例 6 における造膜性改良微粒子エマルジョンである SBR 系スチレンブタジエン共重合エマルジョンに代えて、比較製造例 A-2 を使用して実施例 6 と同様な方法で 2 種類のエマルジョン混合物を製造した。評価および試験結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 9 】

【表 2】

[illegible]

実施例 4～6 は比較例 4～6 と比較して、2種類のエマルションの混合物であるにもかかわらず単一ピークを持つ粒子径分布を示すと共に、造膜性の程度を示すピンホール数が極めて少なくし、水蒸気透過性も非常に良好なことから造膜性が非常に良いことが明らかである。

【0040】

【実施例 7～11】 攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた混合装置に表 5 示す量の製造例 B-1 で製造したエマルションを投入し、内温を 40℃ に保ち、緩やかに攪拌しながら表 5 示す量の安定な微粒子径を持つ製造例 A-1 で製造した造膜性改良微粒子エマルションを 15 分間かけて等速で加えた。攪拌をさらに 30 分継続して本発明の良好な造膜性を持つエマルション樹脂組成物を得た。実施例 1 と同様に評価した結果は表 3 に示すとおりであり、実施例 7～11 は、2種類のエマルションの混合物であるにもかかわらず単一ピークを持つ粒子径分布を示すと共に、造膜性の程度を示すピンホール数が極めて少なく、水蒸気透過性も非常に良好なことから造膜性が非常に良いことが明らかである。

【表 3】

		実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
	原料	製造例 A-1				
	造膜性改良微粒子エマルジョン					
	使用量 (部)	10	20	30	40	45
	粒子径 (nm)	0.09				
	T <sub>g</sub> (°C)	-26				
	所望の大粒子径エマルジョン	製造例 B-1				
	使用量 (部)	80	80	70	60	55
	粒子径 (nm)	0.25				
	T <sub>g</sub> (°C)	17				
組成物 地評価	混合後の粒子分布形状	単一ピーク	単一ピーク	単一ピーク	単一ピーク	単一ピーク
	微粒子1μm以上の存在	無	無	無	無	無
	粒子径 (nm)	0.26	0.26	0.26	0.26	0.22
	希釈後の流動安定性	良好	良好	良好	良好	良好
	造膜性 (1℃/4秒)	6	2	3	3	3
	水蒸気透過性 (直後)	100	50	70	100	150
	水蒸気透過性 (養生後)	70	40	50	75	100
	耐ブロッキング性	40℃	40℃	40℃	35℃	33℃
防曇 剤配 合での 評価	造膜性 (1℃/4秒) 注1	4	2	3	3	3
	水蒸気透過性 (直後)	25	20	22	30	40
	水蒸気透過性 (養生後)	20	15	15	25	40
	耐ブロッキング性	40℃	40℃	40℃	35℃	35℃

【0041】

【比較例 7～11】 攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた混合装置に表 5 示す量の製造例 B-1 で製造したエマルションを投入し、内温を 40℃ に保ち、緩やかに攪拌しながら表 5 示す量の低いガラス転移温度を持つ比較製造例 A-2 で製造した造膜性改良微粒子エマルションを 15 分間かけて等速で加えた。攪拌をさらに 30 分継続して本発明の良好な造膜性を持つエマルション樹脂組

成物を得た。実施例 1 と同様に評価した結果は表 4 に示すとおりであり、合成樹脂エマルション組成物の諸性能は、実施例より著しく劣っていた。

【表 4】

		比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
	原料	比較例 10				
原料	低 T <sub>g</sub> エマルション	比較例 10				
	使用量 (部)	0	20	30	40	60
	粒子径 (ミクロン)	0.2				
	T <sub>g</sub> (°C)	-28				
	所望の大粒子径エマルション	製造例 B-1				
組成物	使用量 (部)	100	80	70	60	40
	粒子径 (ミクロン)	0.25				
	T <sub>g</sub> (°C)	17				
	混合後の粒子分布形状	単一ピーク	ブロード	ブロード	ブロード	ブロード
	粒子径 (ミクロン)	0.2	0.24	0.23	0.22	0.21
評価	乾燥後の沈降安定性	良好	良好	良好	良好	良好
	造膜性 (10℃/10分)	全面	全面	全面	>50	30
	水蒸気透過性 (直後)	1500	1000	700	300	150
	水蒸気透過性 (養生後)	1000	800	400	150	100
	耐ブロッキング性	40℃	40℃	35℃	25℃	20℃

## 【0042】

本発明で用いた各種試験方法をまとめて記載する。

## 【0043】

## 1) 防湿剤配合

実施例、比較例に示すエマルション樹脂組成物 100 部にパラフィンワックスの水分散体である、パラフィンワックスエマルション (フェニックス EW-500 フタバファインケミカル製) 0.3 部を混合して防湿剤配合とした。

## 【0044】

## 2) 粒子分布形状

各種エマルションおよびエマルション樹脂組成物の粒子径分布は、一般名レーザー光回折散乱式粒度分布測定装置 (堀場製作所 LA-910 型) を用いて測定した。

## 【0045】

## 3) 造膜性 (ピンホール数)

実施例及び比較例で製造したエマルション樹脂組成物を市販の PPC 紙 (75 g/m<sup>2</sup>) に乾燥後 15 g/m<sup>2</sup> になるようにバーコーターで塗布し、130℃の乾燥機中で 1 分間乾燥した。これらの塗工紙のコート剤が塗工された面にノルマルヘキサンを塗り広げてノルマルヘキサンが PPC 紙上にしみ込んで発生するスポット数を数えて 25 cm<sup>2</sup>あたりのスポット数として表示する。ノルマルヘキサンは表面張力が低く、エマルションの造膜が悪いと微細なピンホールを通過し

P P C 紙に到達し P P C 紙上に広がりスポットとなる。造膜の悪い塗工面では塗工紙全面にノルマルヘキサンが広がる。

【 0 0 4 6 】

#### 4) 水蒸気透過性

市販の P P C 紙 ( $75 \text{ g/m}^2$ ) に実施例及び比較例で製造したエマルション樹脂組成物を乾燥後  $15 \text{ g/m}^2$  になるようにバーコーターで塗布し、 $130^\circ\text{C}$  で 1 分間乾燥機中で乾燥した。これらの塗工紙を J I S - Z 0 2 0 8 に基づいて防湿性を評価した。これらの結果は水蒸気透過性 (単位  $\text{g/m}^2/24 \text{ Hr}$ ) として表示する。水蒸気透過性は塗工後 2 時間以内に測定した値を水蒸気透過性 (直後) とし、塗工紙を  $25^\circ\text{C}$  の条件で 1 週間保存した後の水蒸気透過性を水蒸気透過性 (養生後) として表示する。

【 0 0 4 7 】

#### 5) 希釈後の沈降安定性

エマルション樹脂を 15 % に希釈して、長さ 30 センチメートルの沈降管に入れて 1 週間放置する。上部および下部より注意深く試料をサンプリングして、この濃度を測定する。上部および下部よりサンプリングした試料の固形分の差が 0.5 % 以下の場合、沈降安定性を良好とする。

【 0 0 4 8 】

#### 6) 耐ブロッキング性

市販の P P C 紙 ( $75 \text{ g/m}^2$ ) に合成樹脂エマルション組成物を乾燥後に  $15 \text{ g/m}^2$  になるようにバーコーターで塗布し、 $130^\circ\text{C}$  で 1 分間乾燥機中で乾燥した塗工紙に対して塗工面と非塗工面を重ね合わせて各種の温度 ( $25^\circ\text{C} \sim 55^\circ\text{C}$ ) で、 $0.5 \text{ Kg/平方センチ}$  の圧力下に 1 週間保存する。塗工紙が容易にはがれる最高の温度で耐ブロッキング性を表示する。

【 0 0 4 9 】

#### 7) 機械的安定性

マロン式機械的安定性試験機で、荷重  $15 \text{ kg}$ 、30 分回転後 80 メッシュのスクリーンで濾過洗浄乾燥を行い、凝固物の発生量が 0.05 % 以下の場合機械的

安定性良好とする。

【 0 0 5 0 】

【発明の効果】 0. 1 5 ミクロン以上の粒子径を持つ合成樹脂エマルションと前記合成樹脂エマルションのガラス転移温度より 2 0 ℃ 以上低いガラス転移温度と 0. 1 ミクロン以下の粒子径を持つ合成樹脂エマルションを混合または部分的に反応させることによって得られる微粒子エマルションが吸着したことを特徴とする良好なエマルション樹脂組成物は造膜性が良好であり、防湿コート剤に最適に使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】 0.15ミクロン以上の粒子径を持つ合成樹脂エマルションと、ガラス転移温度が前記合成樹脂エマルションより20℃以上低い、0.1ミクロン以下の粒子径を持つ合成樹脂エマルションを混合または部分的に反応させることによって得られる造膜性の良好な合成樹脂エマルション樹脂組成物。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [397070417]

1. 変更年月日 1997年11月 5日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪市東淀川区小松2丁目15番52号

氏 名 シントーファイン株式会社